

ÜBER DIE LICHELEKTRISCHE LEITUNG AN DEN MIT SINTERN HERGESTELLTEN CdS-SCHICHTEN

Von L. GOMBAY und M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1959)

Im stationären Zustand von durch Sintern hergestellten CdS-Schichten ohne und mit Cl-Zusatz wurde der Anteil $[\delta]$ der Photoelektronen am Gesamtbestand der Leitungselektronen als Funktion der Belichtungsstärke mit Hilfe der relativen Widerstandsänderung bei Belichtung durch Licht von verschiedenen Wellenlängen gemessen. Diese Meßergebnisse konnten mit der Funktion $\text{th } E_0 Q$ besser als mit der bisher verwendeten Funktion $\frac{E_0}{b} \ln(1 + bQ)$ angenähert werden. Der δ -Wert, bezogen auf die gleiche Bestrahlungsleistung als Funktion der Wellenlänge des Bestrahlungslichtes zeigte ein Maximum, während dieselbe Größe, bezogen auf die gleiche Photonenanzahl je Zeit- und Flächeneinheit, mit der Wellenlänge monoton abnahm. Bei Beginn und Ende der Belichtung wurden die üblichen An- und Abklingoszillogramme gewonnen, die bei gewissen Umständen positive und negative Vorbelichtungseffekte zeigten. Qualitativ konnten diese Meßergebnisse einfach gedeutet werden.

Einleitung

Es wurde von einem der Verfasser durch Entwässerung und darauf folgendes Sintern aus einer wässrigen Kolloidlösung von CdS eine CdS-Halbleiterschicht hergestellt, die besonders dann in großem Maße lichtempfindlich war, wenn zuvor Halogene — hauptsächlich Cl — zugesetzt wurden und dann eine entsprechende Formierung bei geeigneter Temperatur vorgenommen wurde [1]. In der vorliegenden Arbeit wurden die stationären Werte des Photostromes der so hergestellten CdS-Halbleiterschicht sowie der zeitliche Verlauf des Photostromes bei Beginn und Ende einer Belichtung gemessen, um Anhaltspunkte für die Deutung der bei der Photoleitung sich zeigenden Erscheinungen zu gewinnen. Die Resultate, die sich bei der Untersuchung der Photoleiter ergeben, können durch verschiedene [2] Theorien erklärt werden. Die auf die aus Mikrokristallen bestehenden Halbleiterschichten bezüglichen Ergebnisse scheinen mit der von GIBSON ausgearbeiteten Sperrschichttheorie der Halbleiter am besten deutbar zu sein, besonders dann, wenn die Schichten bei mittlerer Temperatur (einige Hundert °C) in Sauerstoff oder Luft empfindlich gemacht werden; die Ergebnisse der an solchen Halbleiterschichten erfolgten Messungen stehen nämlich bisher am besten mit der Sperrschichttheorie im Einklang [3].

Meßmethoden

Es wurden die stationären Werte von δ , d. h. der relative Anteil der lichtelektrischen Elektronen am Gesamtbestand der Leitungselektronen, mit Hilfe der relativen Stromzunahme oder der relativen Widerstandsabnahme bestimmt. Es gilt nämlich [4]

$$\delta = \frac{n}{n+m} = \frac{I_H - I_D}{I_H} = \frac{R_D - R_H}{R_D};$$

dabei sind: n die Zahl der Photoelektronen, m die Zahl der Dunkel­elektronen, I_H bzw. R_H der Strom bzw. der Widerstand der Schichten bei Belichtung, I_D bzw. R_D der Dunkelstrom, bzw. der Dunkelwiderstand der Schichten.

Zur Bestimmung der Widerstände diente eine Gleichstromwiderstandsbrücke, deren Nullinstrument ein Spiegelgalvanometer mit der Empfindlichkeit 10^{-11} A/Skt/m war.

Bei der Verwendung unzerlegten Lichtes wurde eine Wolframspirallampe von 90 W als Lichtquelle benutzt. In diesem Fall betrug die Belichtungsstärke $8,2 \text{ Wcm}^{-2}$. Die monochromatische Belichtung lieferte ein mit einer Xenonhöchst­drucklampe XBO 500 belichteter Monochromator. Die Bestrahlungsstärke wurde durch ein mit einer Hefnerkerze geeichtes Thermoelement [5] gemessen. Die verschiedenen Bestrahlungsstärken wurden mit Hilfe eines rotierenden Sektors hergestellt. Den bei Beginn und Ende der Belichtung entstehenden, zeitlichen Stromverlauf haben wir mit Hilfe eines mit einem Synchronmotor getriebenen Sektors untersucht, der ein Wechsellicht mit rechteckiger Modulation herstellte. Die Belichtung der Schicht dauerte $6,6 \mu\text{sec}$, die Dunkelpause $13,3 \mu\text{sec}$. Der bei diesem Wechsellicht von der Frequenz 50 Hz entstehende Photostrom wurde mit einem Katodenstrahl­oszillographen untersucht, und die Kurven der nennenswerteren Ergebnisse wurden photographiert. In diesem Fall wurde die Belichtungsstärke durch einen Stufengraukeil verändert.

Die Tieftemperatur wurde mit Hilfe von Trockeneis hergestellt. Die Temperatur der Halbleiterschicht wurde mit einem mit ihr in Berührung stehenden geeichten Fe-Ko Thermoelement gemessen. Die Messung der durch einen Kanthalofen gelieferten höheren Temperatur der Schichten erfolgte in ähnlicher Weise.

Meßergebnisse

a) *Lichtelektrische Leitung im Gleichgewichtszustand.* Kurve *a* in Figur 1 zeigt den δ -Wert der CdS-Schicht ohne Zusatz¹ als Funktion der Belichtungsstärke bei der Belichtungs­wellenlänge $\lambda = 500 \text{ m}\mu$. Die CdS-Schicht ist sehr empfindlich für Licht von dieser Wellenlänge; wenn die Belichtung der Intensität von ungefähr 10^{10} Photonen $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ um eine Größenordnung vermehrt wird, dann steigt δ von einigen %-en über 90 %. Genauer gesagt, bedeutet dies in unserem konkreten Fall, daß wenn die Belichtungsstärke den Wert $2,5 \cdot 10^{12}$ Lichtquanten $\text{cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ bei $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ erreicht, die Zahl der Pho-

¹ Dieser CdS-Schicht wurde später Cl zugesetzt.

toelektronen nur ungefähr um 2 % kleiner ist als die der sämtlichen Leitungselektronen, d. h. in diesem Fall kann der Dunkelstrom gegen den Photostrom vernachlässigt werden.

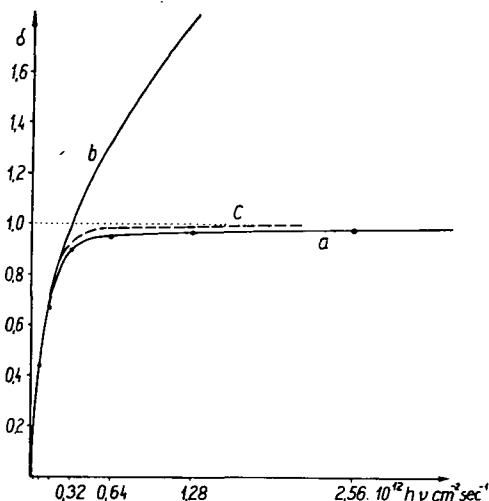


Fig. 1. Die δ -Kurven der CdS-Schicht ohne Zusatz bei Belichtungswellenlänge $\lambda = 500 \text{ m}\mu$; *a*: Die gemessenen δ -Werte, *b*: die Annäherung durch $\frac{E_0}{b}(1 + bQ)$, *c*: die Annäherung durch $th E_0Q$

Kurve *a* in Figur 2 gibt die δ -Werte gemessen bei $500 \text{ m}\mu$ an den CdS-Schichten mit Cl-Zusatz wieder; während Kurve *b* dasselbe bei $650 \text{ m}\mu$ darstellt. Im Falle einer Belichtungsstärke von $0,3 \cdot 10^{12}$ Lichtquanten $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ bei $500 \text{ m}\mu$ bzw. einer Belichtungsstärke von $4,6 \cdot 10^{12}$ Lichtquanten $\text{cm}^{-2} \text{sec}^{-1}$ bei $650 \text{ m}\mu$ nähert sich der Photostrom den Gesamtstrom mit einer Abweichung von 2 %. Aus Figur 2 ist ersichtlich, daß die Zunahme der Kurve bei der Belichtung einer Wellenlänge von $500 \text{ m}\mu$ steiler ist als bei der Belichtung mit einem Licht von $650 \text{ m}\mu$. Im Fall von beiden Wellenlängen erreicht die CdS-Schicht mit Cl-Zusatz bei einer schwächeren Belichtung den Anteil von 98 % der gesamten Stromstärke, wie im Fall der CdS-Schicht ohne Zusatz.

In Figur 3 ist die spektrale Verteilung der photoelektrischen Empfindlichkeit, bezogen auf gleiche Energiewerte, bei CdS-Schicht ohne Zusatz (Kurve *a*) und bei CdS-Schicht mit Cl-Zusatz (Kurve *b*) sichtbar. Aus den Kurven ist ersichtlich, daß die Empfindlichkeit beider Schichten bei $510 \text{ m}\mu$ ein Maximum erreicht und ferner, daß die Empfindlichkeit der Schicht mit Cl-Zusatz größer ist, als die der

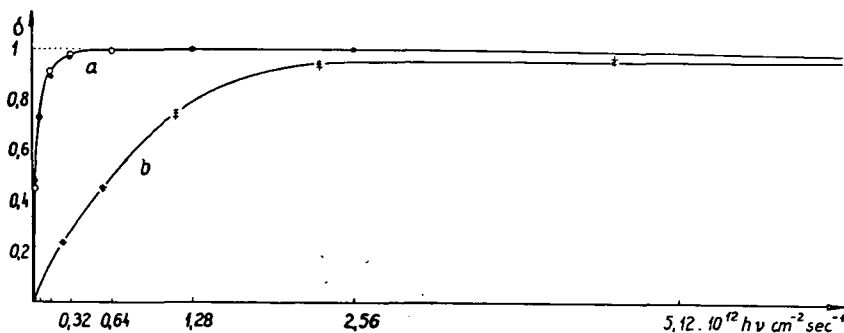


Fig. 2. Die gemessenen δ -Kurven der CdS-Schicht mit Cl-Zusatz bei Belichtungswellenlänge $\lambda = 500 \text{ m}\mu$ (*a*) und $\lambda = 650 \text{ m}\mu$ (*b*). Die ausgezogenen Kurven zeigen die Annäherung durch $th E_0Q$

Schicht ohne Cl-Zusatz. Außerdem zeigt die CdS-Schicht mit Cl-Zusatz bei 600 m μ das für den Cl-Zusatz charakteristische Maximum [1].

Figur 4 stellt die Empfindlichkeit der spektralen Verteilung derselben Schichten, aber bezogen auf die Zahl der Lichtquanten je Zeit- und Flächeneinheit dar. In dieser Darstellung verschwindet das Maximum und man erhält eine mit wachsender Wellenlänge monoton abnehmende Kurve; Kurve *a* zeigt die Empfindlichkeit der CdS-Schicht ohne Zusatz, Kurve *b* die der CdS-Schicht mit Cl-Zusatz.

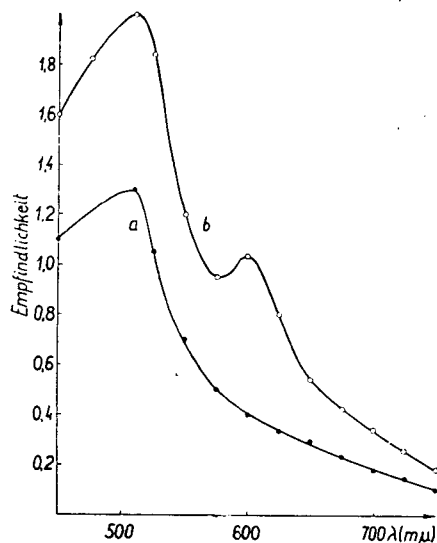


Fig. 3. Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit bei einer CdS-Schicht ohne Zusatz (*a*) und mit Cl-Zusatz (*b*), bezogen auf die gleiche Strahlungsleistung

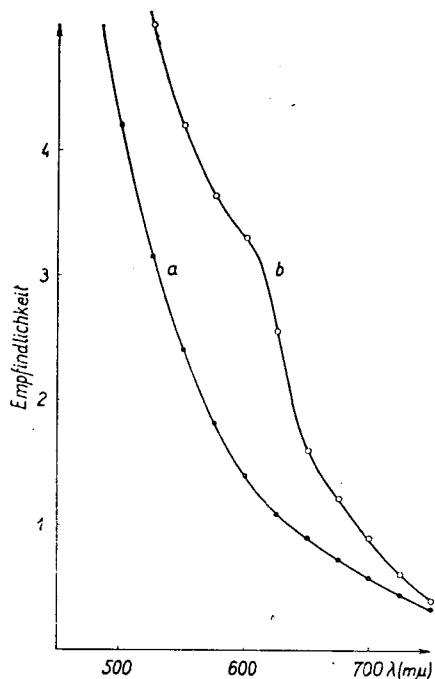


Fig. 4. Die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit bei einer CdS-Schicht ohne Zusatz (*a*) und mit Cl-Zusatz (*b*), bezogen auf $\frac{\text{Zahl der Lichtquanten}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$

b) *Lichtelektrische Leitung bei Beginn und Ende einer Belichtung.* Figur 5 gibt die An- und Abklingkurven der CdS-Schicht ohne und mit Zusatz bei höheren (200° C), Zimmer- (20° C) und tieferen (−80° C) Temperaturen bei einer Belichtungsstärke von 8,2 W cm^{−2} wieder. Der Zeitmaßstab der Abszisse ist durch die Periodenlänge der rechteckigen Lichtimpulse gegeben und beträgt 6,6 μsec. Die Ordinaten sind δ proportional, aber bei verschiedenen Oszillogrammen nicht untereinander vergleichbar, weil in den verschiedenen Fällen die Verstärkung so geregelt wurde, daß das Oszillogramm immer die gleiche maximale Ablenkung zeigte; dann ist nämlich der Vergleich des Verlaufes der Kurven besser durchführbar. Aus allen Kurven ist ersichtlich, daß sowohl bei den CdS-Schichten ohne Zusatz wie bei denjeni-

gen mit Zusatz und bei jeder Temperatur die Anklingkurve kürzer als die entsprechende Abklingkurve ist. Der Vergleich der Kurven *a* und *d*, *b* und *e* sowie *c* und *f* zeigt, daß bei allen Temperaturen die An- und Abklingkurven der CdS-Schichten mit Cl-Zusatz kürzer sind als dieselben der entsprechenden CdS-Schichten ohne Zusatz. Andererseits ergibt sich aus dem Vergleich der Oszillogramme *a*, *b*, *c* und *d*, *e*, *f*, daß bei wachsender Temperatur die An- und Abklingkurven immer kürzer werden.

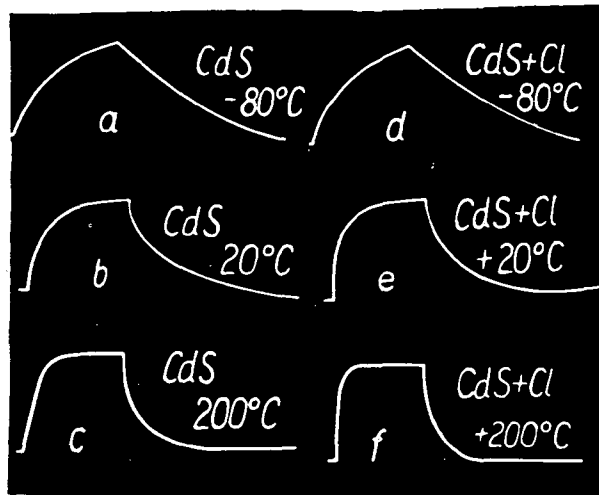


Fig. 5. An- und Abklingkurven der CdS-Schichten bei verschiedenen Temperaturen

Bei monochromatischer Belichtung wurden die An- und Abklingkurven der CdS-Schichten mit Cl-Zusatz bei Zimmertemperatur, ferner auch bei tieferen und höheren Temperaturen untersucht. Da der Verlauf der Kurve keine bedeutendere Wellenlängenabhängigkeit zeigt, wurde die An- und Abklingkurve der CdS-Schichten mit Cl-Zusatz nur bei 600 m μ (bei Zimmertemperatur) in Figur 6 dargestellt.



Fig. 6. Die An- und Abklingkurve der CdS-Schicht mit Cl-Zusatz bei Zimmertemperatur und 600 m μ

Das in Figur 7 ersichtliche Oszillogramm *a* gibt die An- und Abklingkurven der CdS-Schichten mit Cl-Zusatz bei einer Belichtungsstärke von $Q_W = 8,2 \text{ W cm}^{-2}$ des unzerlegten Wechsellichtes wieder. Bei der Aufnahme des Oszillogrammes *b* wurde außer der Belichtung mit demselben Wechsellicht auch ein Gleichlicht der Intensität $Q_G = 8,2 \text{ W cm}^{-2}$ (im folgenden Vorbelichtung) verwendet, damit der durch die Wirkung der zwei verschiedenen Belichtungen entstehende Photostrom untersucht werden kann. Alle, mit Vorbelichtung aufgenommenen Oszillogramme wurden mit derselben Verstärkung, wie die ohne die entsprechende Vorbelichtung aufgenommenen Oszillogramme untersucht, bzw. photographiert,

damit das Maß der durch die Vorbelichtung bewirkten Abnahme oder Zunahme auf den Oszillogrammen treu wiedergegeben wird. Bei dem Vergleich der zwei Oszillogramme ist ersichtlich, daß die starke Vorbelichtung die Wirkung des Wechsellichtes bedeutend vermindert. Die Angaben der Oszillogramme in Figur 7 sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Man sieht, daß eine, relativ zum unzerlegten Wechsellicht sehr starke Vorbelichtung (mit unzerlegtem Licht) die Wirkung des Wechsellichtes vernichtet, während eine relativ schwache Vorbelichtung die Wirkung verstärkt.

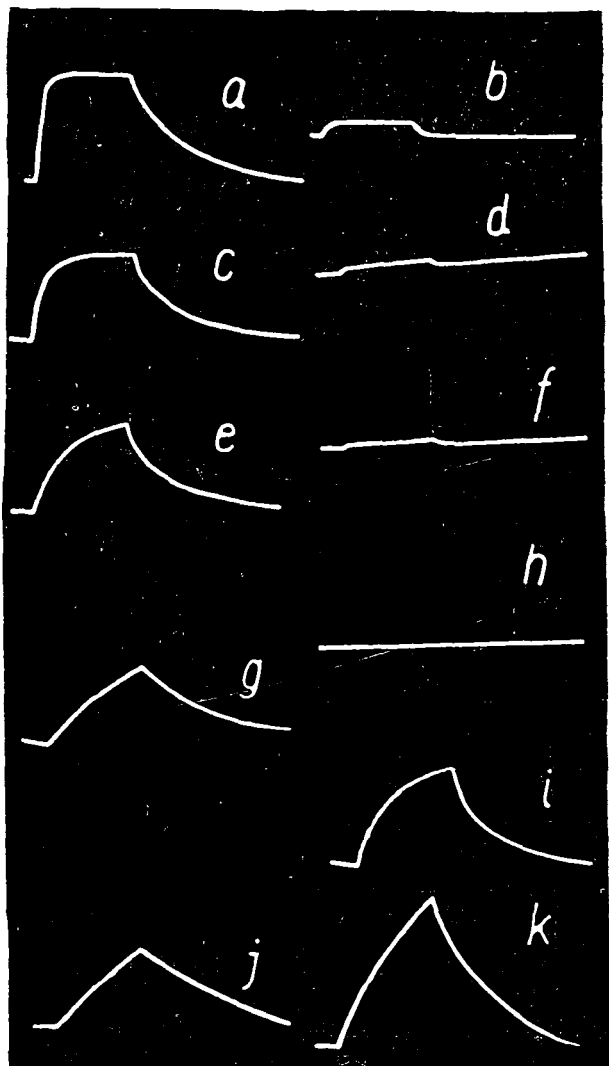


Fig. 7. An- und Abklingkurven bei verschiedenen Wechsel- und Vorbelichtungen

Tabelle 1

Die Benennung der Oszillo- gramme	Die Belichtungs- stärke des Wech- sellichtes (Q_w) Einheit: 1 Wcm ⁻²	Die Belichtungs- stärke des Gleich- lichtes (Q_G) Einheit 1 Wcm ⁻²	Die Wirkung der Vorbe- lichtung
a	8,2	0	—
b	8,2	8,2	negativ
c	4,1	0	—
d	4,1	8,2	negativ
e	0,82	0	—
f	0,82	8,2	negativ
g	0,082	0	—
h	0,082	8,2	negativ
i	0,082	0,82	positiv
j	0,02	0	—
k	0,02	0,082	positiv

Wenn man die Oszillogramme *a*, *c*, *e*, *g*, *j*, die mit der 100, 50, 10, 1 bzw. 0,5 %-igen Belichtungsstärke der ursprünglichen aufgenommen wurden, vergleicht, wird es klar, daß mit abnehmender Belichtungsstärke die Länge der Anklingkurven zunimmt und die Steigung der An- und Abklingkurven abnimmt.

Deutung der Meßergebnisse

Wenn die gemessenen δ -Werte als Funktion der Belichtungsstärke Q dargestellt werden, kann die gewonnene Kurve in einem gewissen Belichtungsintervall mit einer empirischen Formel $\frac{E_0}{b} \ln(1 + bQ)$ angenähert werden [4]. E_0 ist gleich der Anfangssteigung der Funktion δ , und $1/b$ gibt den Wert von Q an, bei dem die Steigung der Kurve die Hälfte ihres Anfangswertes annimmt. In unserem Fall ist diese logarithmische Annäherung nur bis $\delta \sim 0,7$ gut, wenn die gute Annäherung durch ein Höchstunterschied von $\pm 3\%$ zwischen den gemessenen und berechneten Werten definiert wird. Daher wurde statt der logarithmischen Annäherung eine Annäherung der Form $\text{th } E_0 Q$ verwendet, die die Meßergebnisse bis $\delta = 1$, d. h. im ganzen Intervall ziemlich gut wiedergibt. Die Meßergebnisse und deren Annäherung durch die Funktionen $E_0/b \ln(1 + bQ)$ und $\text{th } E_0 Q$ zeigen die Kurven *a*, *b*, *c* von Figur 1. Die Bedeutung der in der Funktion $\text{th } E_0 Q$ vorkommenden Konstante E_0 ist gleich derjenigen in der logarithmischen Funktion.

Aus dem Vergleich der Kurven in Figuren 3 und 4 ist ersichtlich, daß die spektrale Verteilung der Empfindlichkeit, bezogen auf die gleiche Strahlungsleistung, ein Maximum zeigt, aber bezogen auf die gleiche Zahl der Lichtquanten je Sekunde und cm² mit zunehmender Wellenlänge monoton abnimmt; was soviel bedeutet, daß die Wirkung der Photonen größerer Frequenz größer ist.

Der Unterschied der Längen der An- und Abklingkurven kann durch die zwischen den Mikrokristallen bestehende Sperrschicht erklärt werden [3]. In unserem Fall hatten die Quotienten τ_{ab}/τ_{an} , die sich bei großer Belichtungsstärke ergaben, wesentlich höhere Werte als die bisher in der Literatur

mitgeteilt, während die Quotienten bei mittlerer und kleiner Belichtungsstärke die erwarteten Werte zwischen 1,2—2,5 annehmen [3].

Unser experimentelles Ergebnis, daß die CdS-Schicht mit Cl-Zusatz eine kürzere An- und Abklingkurve als die CdS-Schicht ohne Zusatz gab, ferner, daß unter gleichen Verhältnissen bei höherer Temperatur die An- und Abklingkurve auch kürzer ist, d. h. daß unter den erwähnten Bedingungen die Lebensdauer τ der Photoelektronen kleiner ist, kann mit der Theorie von Moss [6] gedeutet werden, nach der

$$\tau = \frac{1}{B(M + 2n_0)}$$

gilt, wobei B der Rekombinationskoeffizient, M die Anzahl der Störstellen pro cm^3 und n_0 die Anzahl der Dunkelektronen pro cm^3 sind.

Die Wirkung der Vorbelichtung wurde mit unzerlegtem Licht untersucht, da nach den bisherigen Versuchen [3] dieselbe von der Wellenlänge unabhängig ist. Unsere Experimente weisen darauf hin, daß eine schwache Vorbelichtung im Falle einer sehr starken Belichtung (mit Wechsellicht) keine wesentliche Änderung hervorruft, eine starke Vorbelichtung dagegen die Wirkung der Belichtung bedeutend verkleinert (siehe die Kurven von Fig. 7). Dieses Meßergebnis kann so gedeutet werden, daß die starke Belichtung die sämtlichen erregbaren Ladungsträger erregt hat, und daß die weitere Vorbelichtung nur Ladungsträger von entgegengesetztem Vorzeichen befreit. Auf den entsprechenden Rekombinationsstellen erfolgt die Rekombination der beiden Ladungsträger, die die Anzahl der Ladungsträger vermindert, d. h. der Photostrom nimmt ab (negativer Vorbelichtungseffekt). Die Annahme, daß die entsprechend starke Vorbelichtung bei einer starken Belichtung hauptsächlich Ladungsträger von entgegengesetztem Vorzeichen befreit, kann mit dem Versuchsergebnis unterstützt werden, daß der Photostrom bei schwächerer Belichtung und entsprechend starker Vorbelichtung abnimmt und sogar verschwinden kann, wenn dagegen eine verhältnismäßig schwache Vorbelichtung bei schwacher Belichtung verwendet wird, verstärkt die Vorbelichtung den Photostrom, was dem Umstand zugeschrieben werden kann, daß bei schwacher Stromdichte die Rekombination von geringer Wahrscheinlichkeit ist. (Positiver Vorbelichtungseffekt.)

Bei monochromatischem Licht stimmen die An- und Abklingkurven mit den bei unzerlegtem Licht aufgenommenen überein; dies steht mit den bisherigen Erfahrungen [3], wonach der Wert der Zeitkonstante durch die Wellenlänge des Lichtes nicht beeinflusst wird, im Einklang.

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für sein förderndes Interesse ihren aufrichtigen Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 21 (1957).
- [2] Flügge, S.: Handbuch der Physik (Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956) Bd. XIX. S. 316.
- [3] Gibson, A. F.: Proc. Phys. Soc. B 64, 603 (1951).
- [4] Pick, H.: Ann. Phys. (6) 3, 256 (1948).
- [5] Gerlach, W.: Phys. Z. 14, 577 (1913).
- [6] Moss, T. S.: Photoconductivity in the Elements (Butterworths LTD, London, 1952) S. 37.